

56937JP005

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-165460

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 9/00 7/02	J B C			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-309241	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月13日	(72) 発明者	奥村 和人 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 高島 一

(54) 【発明の名称】 粘着シート用下塗り剤およびそれを用いてなる粘着シート

(57) 【要約】

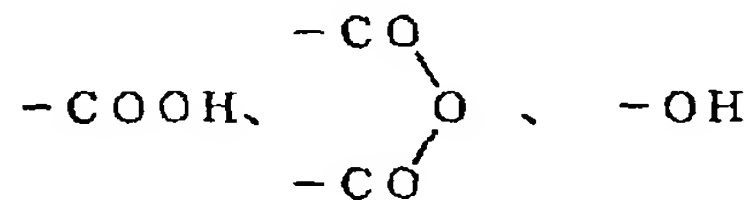
【構成】 本発明の粘着シート用下塗り剤は、(a) 官能基を有する反応性スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロックコポリマー5～100重量%、(b) イソブチレン単位を主成分にもつ重合体0～95重量%とからなる配合物100重量部に対して、(c) 架橋剤0.1～10重量部を配合してなるものである。本発明の粘着シートは、ポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体上に、上記の粘着シート用下塗り剤よりなる下塗り剤層を介して、低極性粘着剤層が形成されてなるものである。

【効果】 粘着シート用下塗り剤は、ポリオレフィン系プラスチックフィルム支持体および低極性粘着剤層のいずれにも優れた接着性を示す。また、粘着シートは、低極性粘着剤層と支持体間の密着性に優れるので、該低極性粘着剤層が被着体表面に転着することがない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 官能基を有する反応性スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロックコポリマー 5～100 重量%、(b) イソブチレン単位を主成分にもつ重合体 0～95 重量%とからなる配合物 100 重量部に対して、(c) 架橋剤 0.1～10 重量部を配合してなる粘着シート用下塗り剤。

【請求項 2】 官能基が、
【化 1】



である請求項 1 記載の粘着シート用下塗り剤。

【請求項 3】 架橋剤が多官能イソシアネートである請求項 1 記載の粘着シート用下塗り剤。

【請求項 4】 ポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体上に、請求項 1～3 のいずれかに記載の粘着シート用下塗り剤よりなる下塗り剤層を介して、低極性粘着剤層が形成されてなる粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粘着シート、粘着テープもしくは粘着フィルム（以下、これらを粘着シートと総称する）用下塗り剤およびその下塗り剤を用いてなる粘着シートに関する。詳しくは、ポリオレフィン系プラスチックおよび低極性粘着剤に対して優れた接着性を示す粘着シート用下塗り剤および加圧下や屋外での長期間にわたる使用においても、支持体と低極性粘着剤層との密着性に優れる粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 各種粘着シートにおいて、例えばポリオレフィン系プラスチックフィルムよりなる支持体を用いて粘着シートを製造する場合、粘着剤の極性が低いため単に粘着剤を塗布して粘着剤層を形成しただけでは、該粘着剤層は、支持体との密着性に劣り界面剥離することが知られている。そこで、上記両者の密着性を向上させるため、各種方法が提案され実施されている。例えば支持体表面を物理的、化学的に酸化したり、コロナ放電によるコロナ処理や火炎処理あるいは放射線処理等の各種表面処理が広く行われている。また、上記表面処理を行った支持体と良好な密着性を示す粘着剤として、各種アクリル酸エステル重合体、ビニルエーテル系重合体等を主成分とする粘着剤が知られている。ところが、上記公知の粘着剤は高極性官能基を有しているので、その被着体から剥離するときに、粘着剤層が被着体に残存したり、ときにはシート全体が剥離不可能な状態になる等の問題が生じる。

【0003】 一方、イソブチレン単位を主成分にもつ重合体を主体とする粘着剤は、その分子構造上極めて極性

が低いため、粘着フィルム貼付け後の接着力の経時変化が少ないなどの有用な性能を保持しているにもかかわらず、粘着剤に官能基、極性基を導入するなどの改質を行わないと、上記ポリオレフィン系プラスチックフィルムに表面処理を施しても、支持体との十分な密着力を得ることはできなかった。そこで、塩素化ポリプロピレンと、ポリイソブチレンまたはブチルゴムのうちの一種または二種とを配合してなる下塗り剤組成物（特開昭 56-59885 号公報参照）、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体とを配合してなる下塗り剤組成物（特開平 2-301669 号公報参照）を、ポリオレフィン系プラスチックフィルム表面に塗布することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記下塗り剤組成物を用いた粘着シートは、貼付け期間が短期であるか、軽度の加工しか行われない用途では問題はないが、貼付け期間が 1 ヶ月を越えるときや、きつい曲げ加工や深い絞り加工あるいは塗装鋼板のように粘着シートを貼付けた後、巻物として保管されるため高い圧力がかかるもの、あるいは建材のように屋外で使用される用途では、イソブチレン単位を主成分にもつ重合体を主体とする粘着剤からなる低極性粘着剤層と支持体間の密着性が不十分で、しばしば粘着剤層の被着体表面への転着が発生し問題となっていた。

【0005】 本発明の目的は、上記従来の問題を解決し、ポリオレフィン系プラスチックフィルム支持体および低極性粘着剤層のいずれにも優れた接着性を示す下塗り剤を提供することである。また、本発明の他の目的は、低極性粘着剤層と支持体間の密着性に優れ、長期にわたる使用、高圧力下や屋外における使用においても、該低極性粘着剤層が被着体表面に転着しない粘着シートを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成するため種々研究を重ねたところ、特定のポリマーからなる下塗り剤が、ポリオレフィン系プラスチックフィルム支持体および低極性粘着剤層のいずれにも優れた接着性を示すこと、また、ポリオレフィン系プラスチックフィルム支持体に、特定のポリマーからなる下塗り剤を介して、低極性粘着剤層を形成してなる粘着シートが、低極性粘着剤層と支持体間の密着性に優れることを見出し、本発明を完成した。

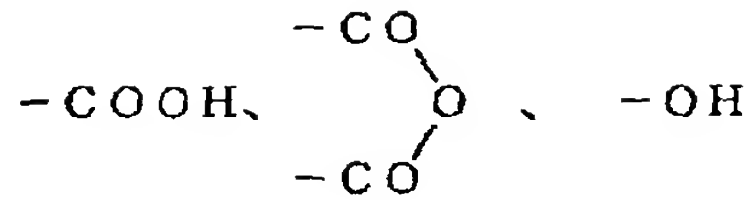
【0007】 即ち、本発明の粘着シート用下塗り剤は、

(a) 官能基を有する反応性スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロックコポリマー 5～100 重量%、
(b) イソブチレン単位を主成分にもつ重合体 0～95 重量%とからなる配合物 100 重量部に対して、(c) 架橋剤 0.1～10 重量部を配合してなるものである。

【0008】 上記粘着シート用下塗り剤の好ましい態様としては、官能基が、

【0009】

【化2】



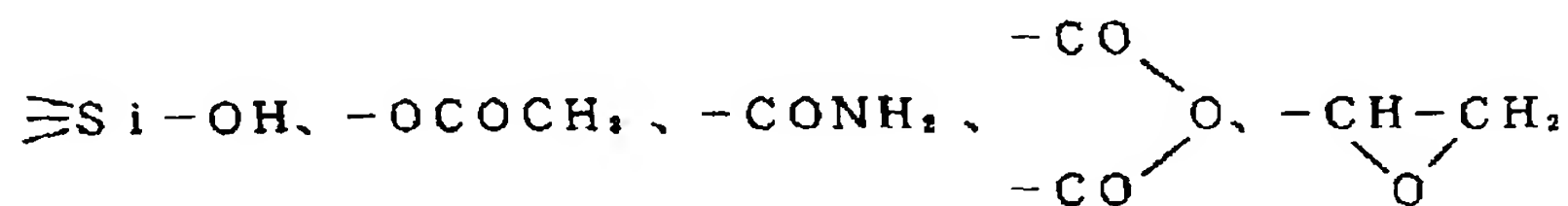
【0010】である。また、架橋剤が多官能イソシアネートである。

【0011】また、本発明の粘着シートは、ポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体上に、上記の粘着シート用下塗り剤よりなる下塗り剤層を介して、低極性粘着剤層が形成されてなるものである。

【0012】本発明の粘着シート用下塗り剤は、(a)成分の官能基を有する反応性スチレン・エチレン/ブチ

* $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CONH}-$ 、ハロゲン原子、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、

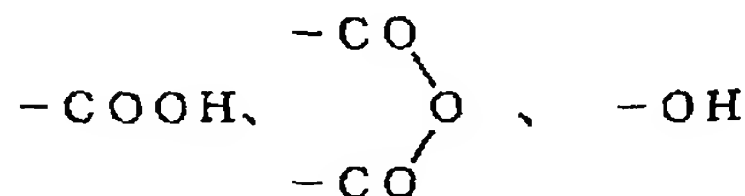
$-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ 、



【0016】特に、多官能イソシアネートよりなる架橋剤と反応する下記式で表される官能基が好ましい。

【0017】

【化4】



【0018】上記(a)成分の官能基を有する反応性SEBSは、例えばスチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロックコポリマー(以下、SEBSということがある)と、(c)成分の架橋剤と反応する官能基を有するモノマーもしくはオリゴマーと、過酸化物とを、熔融二軸押出し機にて混練りする過程で反応させ、SEBS中に架橋剤と反応する官能基を化学的に導入したものである。この官能基の導入量は、SEBSに対して官能基を有するモノマーもしくはオリゴマー0.1~20重量%程度が適当である。この官能基の導入量が、20重量%を越えると、下塗り剤の極性が高くなり粘着剤との密着性が低下し、0.1重量%未満であれば、支持体との密着性の低下を招く傾向がある。

【0019】上記(b)成分のイソブチレン単位を主成分にもつ重合体は、下塗り剤層と接着剤層との接着性を向上させるために、必要に応じて配合される成分である。このイソブチレン単位を主成分にもつ重合体としては、例えばイソブチレン重合体(ポリイソブチレン)、

*レン・スチレンブロックコポリマー(以下、反応性SEBSということがある)と(b)成分のイソブチレン単位を主成分にもつ重合体の配合物に、(c)成分の架橋剤を添加した混合物よりなるものである。

【0013】上記(a)成分の官能基を有する反応性SEBSは、(c)成分の架橋剤と反応して下塗り剤自身の凝集力を向上させ、表面処理した支持体および粘着剤との高接着性を確保せしめる。従って、当該官能基としては、架橋剤と反応しえるものであれば特に制限はない。

【0014】上記(c)成分の架橋剤と反応する官能基としては、下記式で表される官能基が好適である。

【0015】

【化3】

イソブチレンとノルマルブチレンとのランダム共重合体、イソブチレンとイソプレンとの共重合体(レギュラーブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、部分架橋ブチルゴム)またはこれらの加硫物もしくはこれらを水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基等の官能基で変性した変性物等が好適に使用される。

【0020】上記イソブチレン単位を主成分にもつ重合体としては、重量平均分子量(Mw)が50万以上を有するものが耐候性が向上し好ましい。また、重合体中のイソブチレン単位の割合は、主に耐候性、接着力の安定性の点から、50重量%以上であることが好ましい。

【0021】上記(c)成分の架橋剤としては、硫黄化合物[例えば、4,4'-ジチオジモルホリン、N,N'-ジチオビス(ヘキサヒドロ-2H-アゼピノン-2)、粉末硫黄、塩化硫黄、二塩化硫黄など]、過酸化物[例えば、ヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサノー2,5-ジヒドロペルオキシドなど]、金属酸化物(例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、硫化銅など)、キノンジオキシム、メチロール樹脂(例えば、ジメチロールフェノールホルムアルデヒド、ポリメチロールフェノール樹脂など)、多官能アミン(例えば、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、アゾ化合物[例えば、ジアゾアミノベンゼン、ビスアジドホーメート、ビスアゾエステル、ビス(ジオキソトリアゾリン)誘導体など]、多官能イソシアネート

(例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパン・トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなど)、有機金属化合物〔例えば、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキサンジオラト)チタンなど〕などが挙げられる。なかでも特に3官能の芳香族イソシアネートの使用が、反応性、高次元架橋の点から好ましい。

【0022】本発明の粘着シート用下塗り剤では、

(a) 成分の官能基を有する反応性SEBSが5~100重量%、好ましくは5~95重量%、特に好ましくは10~90重量%、(b) 成分のイソブチレン単位を主成分にもつ重合体が0~95重量%、好ましくは5~95重量%、特に好ましくは10~90重量%で、合計100重量%となる割合が適当である。上記(a)成分の反応性SEBSが5重量%未満であれば、下塗り剤層とポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体との接着性が低下する傾向がある。

【0023】また、本発明の粘着シート用下塗り剤において、(c) 成分の架橋剤は、上記(a)成分の反応性SEBSと(b)成分の重合体との配合物100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部、特に好ましくは1~3重量部程度配合される。この架橋剤の配合量が、0.1重量部未満であると、下塗り剤とポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体との密着性の低下を招き、一方、10重量部を越えると、下塗り剤の極性が高くなり、粘着剤との密着性の低下を招く傾向がある。

【0024】なお、上記粘着シート用下塗り剤には、下塗り剤に一般的に使用される配合剤、例えば光安定剤、粘着付与剤、軟化剤、防錆剤、着色剤などを配合させてもよい。

【0025】本発明の粘着シート用下塗り剤は、所定量の(a)成分の反応性SEBSと、(b)成分の重合体および(c)成分の架橋剤、必要に応じて配合される配合剤とを、例えばトルエン等の有機溶剤に溶解し十分に攪拌して、不揮発成分(固形分)が1~20重量%、好ましくは3~10重量%の溶液に調製して使用される。

【0026】本発明の粘着シートは、支持体上に上記の粘着シート用下塗り剤よりなる下塗り剤層を介して、低極性粘着剤層を形成してなるものである。

【0027】本発明の粘着シートで使用する支持体は、ポリオレフィン系プラスチックよりなり、既知のものを使用すれば十分である。ポリオレフィン系プラスチックとしては、例えばエチレン、プロピレンの単独重合体のポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムの他に、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィンまたはオレフィンを主成分とする共重合体もしくはこれらの混合物からなるフィルム等が挙げられる。このポリ

オレフィン系プラスチックフィルムには、光安定剤(紫外線吸収剤、消光剤など)、光遮蔽剤(酸化チタン、酸化亜鉛など)、酸化防止剤等を添加してもよい。この支持体は、通常、20~200 μ m、好ましくは30~100 μ mの厚さを有するものが使用される。

【0028】なお、上記粘着シート用下塗り剤とより強固な密着性を得るために、該ポリオレフィン系プラスチックフィルムの片面を、前記した一般的な方法により表面処理し、濡れ性を向上させることが好ましい。

10 【0029】本発明で使用する低極性粘着剤としては、例えばイソブチレン単位を主成分にもつ重合体などを主体とするものが挙げられる。上記イソブチレン単位を主成分にもつ重合体としては、前記の下塗り剤に用いる

(b)成分の重合体と同じ重合体が例示される。

【0030】さらに、上記低極性粘着剤には、粘着付与剤、軟化剤、防錆剤、着色剤など一般的に配合される配合剤を添加してもよい。

20 【0031】上記低極性粘着剤は、所定量の低極性重合体、例えばイソブチレン単位を主成分にもつ重合体と、必要に応じて配合される配合剤とを、例えばトルエン等の有機溶剤に溶解し十分に攪拌して、不揮発成分(固形分)が5~20重量%濃度の溶液に調製して使用される。

【0032】本発明の粘着シートは、例えば次に示す方法によって製造される。まず、上記ポリオレフィン系プラスチックフィルム上に、乾燥後の膜厚が0.05~2 μ mとなるように前記下塗り剤の溶液を、ロールコータ、ナイフコータ、スプレー塗装、グラビアプリンタ等の方法によって塗布した後、必要に応じて加熱して、溶剤を乾燥除去する。ついで、その下塗り剤層の上に、乾燥後の膜厚が1~10 μ mとなるように上記低極性粘着剤の溶液を、上記下塗り剤と同様の方法によって塗布した後、必要に応じて加熱して溶剤を乾燥除去することによって得られる。

【0033】

【実施例】以下、本発明を詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。なお、部とあるのは全て重量部を示す。

40 【0034】実施例1

無水マレイン酸を付与した反応性スチレン・エチレン/ブチレン・スチレンブロックコポリマー(商品名タフテックM1943 旭化成社製)70部、ポリイソブチレン(商品名ビスタネックスMML-120 トーネックス社製)30部、3官能芳香族イソシアネート(商品名コロネートL 日本ポリウレタン社製)1部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤を、片面をコロナ処理した厚さ60 μ mのポリエチレンフィルムのコロナ処理面に、乾燥後の厚さが0.1 μ mとなるように塗布した後、室温で乾燥して下塗り剤層を形成し

た。ついで、その下塗り剤層上に、粘着剤として、ポリイソブチレン（商品名ビスタネックスMML-120 トーネックス社製）の5重量%トルエン溶液を、乾燥後の厚さが5 μ mとなるように塗布した後、室温で乾燥して粘着フィルムを得た。

【0035】実施例2

無水マレイン酸を付与した反応性スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロックコポリマー（商品名クレイトンFG1901X シェル化学社製）50部、ポリイソブチレン（商品名ビスタネックスMML-120 トーネックス社製）50部、3官能芳香族イソシアネート（商品名コロネートL 日本ポリウレタン社製）1部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

【0036】実施例3

無水マレイン酸を付与した反応性スチレン・エチレン／ブチレン・スチレンブロックコポリマー（商品名タフテックM1943 旭化成社製）100部、3官能芳香族イソシアネート（商品名コロネートL 日本ポリウレタン社製）1部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

【0037】比較例1

実施例1の方法において、下塗り剤を用いずに、片面をコロナ処理した厚さ60 μ mのポリエチレンフィルムのコロナ処理面に、実施例1で使用した粘着剤を乾燥後の厚みが5 μ mとなるように粘着剤層を形成して粘着フィルムを得た。

【0038】比較例2

実施例1の方法において、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名スーパーフロンA 山陽国策パルプ社製）50部、ポリイソブチレン（商品名ビスタネックスMML-120 トーネックス社製）50部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

【0039】比較例3

実施例1の方法において、塩素化ポリプロピレン（商品名ハードレン13LP 東洋化成社製）50部、ポリイソブチレン（商品名ビスタネックスMML-120 トーネックス社製）50部からなる組成物の1重量%トルエン溶液からなる下塗り剤を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

【0040】比較例4

実施例1の方法において、3官能芳香族イソシアネートを配合しない下塗り剤を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして粘着フィルムを得た。

【0041】実験例

上記実施例1～3および比較例1～4で得られた粘着フ

ィルムを用いて、下記の粘着剤層と支持体間の結合力試験および粘着フィルム表面の汚染性試験を行った結果、表1に示す通りであった。

【0042】なお、粘着剤層と支持体間の結合力試験は、粘着フィルムの粘着面同志を、圧力90N/cm、速度1.0m/分の条件でラミネーター圧着し、温度60℃、圧力5MPaの条件下で1日処理した後、室温で1時間放置し、その後温度23℃、湿度65%RHの恒温室内で、300mm/分の速度で180°剥離試験を行い、界面剥離の抵抗値を測定し、結合力とした。

【0043】また、汚染性試験は、粘着フィルムをステンレス板（SUS304BA）に上記の粘着剤層と支持体間の結合力試験と同じ条件で貼合わせ、温度70℃、圧力5MPaの条件下で5日間放置後、室温で1時間放置した後、粘着フィルムを剥離し、剥離時に粘着剤が支持体から剥がれているかを観察した。なお、粘着剤の剥がれが全く認められないものを◎、粘着剤の剥がれが認められるものを×として判定した。

【0044】

【表1】

	結合力 (N/25mm)	汚染性
実施例 1	1.6	◎
実施例 2	15.5	◎
実施例 3	1.4	◎
比較例 1	1.4	×
比較例 2	4.6	×
比較例 3	2.5	×
比較例 4	8.5	×

【0045】

【発明の効果】上記表1から明らかなように、実施例の粘着フィルムの粘着剤層と支持体間の結合力は、比較例の粘着フィルムの約1.5～11倍の値を示し、また、汚染性試験においても、粘着剤の剥がれが全く認められない汚染性に優れるものであった。このように、本発明の粘着シート用下塗り剤は、ポリエチレンフィルムおよび低極性のポリイソブチレンとのそれぞれに優れた接着

性を有するものである。また、この粘着シート用下塗り剤を介して、ポリオレフィン系プラスチックよりなる支持体上に、低極性粘着剤層を形成した粘着シートは、支持体と低極性粘着剤層との接着性が大幅に向上する。したがって、粘着シートは、貼付け期間が1ヶ月を越える

長期にわたるとき、また、高い圧力がかかる状態あるいは屋外で使用されたとしても、該低極性粘着剤層と支持体間の密着性に優れるので、従来の粘着シートのように、粘着剤層が被着体表面へ転着することがない。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-165460

(43)Date of publication of application : 25.06.1996

(51)Int.Cl.

C09J 9/00
C09J 7/02

(21)Application number : 06-309241

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 13.12.1994

(72)Inventor : OKUMURA KAZUTO

(54) PRIME-COATING AGENT FOR TACKY ADHESIVE SHEET AND TACKY ADHESIVE SHEET PRODUCED BY USING THE AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject prime-coating agent exhibiting excellent adhesion both to a polyolefin-based plastic film substrate and to a tacky adhesive layer having low polarity by compounding a specific block copolymer, an isobutylene polymer and a cross-linking agent.

CONSTITUTION: This prime-coating agent is produced by compounding (A) 5-100wt.% of a reactive styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer (reactive SEBS) having functional group (preferably COOH, OH, etc.) with (B) 0-95wt.% of a polymer composed mainly of isobutylene unit and compounding 100 pts.wt. of the obtained composition with (C) 0.1-10 pts.wt. of a cross-linking agent (preferably a trifunctional aromatic isocyanate). The prime-coating agent is preferably used as a solution having nonvolatile component (solid component) content of 3-10wt.% by dissolving the components A to C and optional ingredients in an organic solvent such as toluene and thoroughly stirring the solution. The component A can be produced e.g. by reacting SEBS with maleic anhydride, etc.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

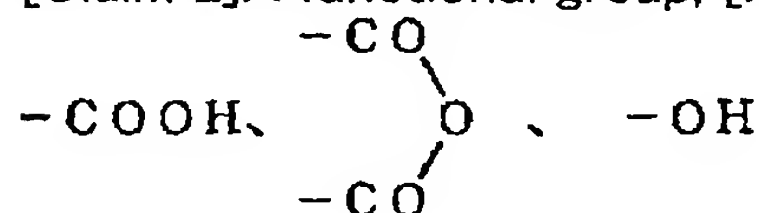
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) As opposed to compound 100 weight section which consists of 0 to 95 % of the weight of polymers which have 5 to 100 % of the weight of the reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer which have a functional group, and (b) isobutylene unit in the main ingredients, (c) An under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets which blends 0.1 to cross linking agent 10 weight section.

[Claim 2]A functional group, [Formula 1]



It comes out and is a certain under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets according to claim 1.

[Claim 3]The under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets according to claim 1 whose cross linking agent is a polyfunctional isocyanate.

[Claim 4]A pressure sensitive adhesive sheet in which it comes to form a low polar adhesive layer on a base material which consists of a polyolefin system plastic via an under coat agent layer which consists of the under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets according to any one of claims 1 to 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention -- a pressure sensitive adhesive sheet, adhesive tape, or an adhesion film (these are hereafter named a pressure sensitive adhesive sheet generically) -- business -- it is related with the pressure sensitive adhesive sheet which uses an under coat agent and its under coat agent. Also in the use over the long period of time in the bottom of the under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets which shows the adhesive property outstanding to the polyolefin system plastic and the low polar binder in detail, and application of pressure, or the outdoors, it is related with the pressure sensitive adhesive sheet which is excellent in the adhesion of a base material and a low polar adhesive layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] When a pressure sensitive adhesive sheet is manufactured in various pressure sensitive adhesive sheets using the base material which consists of a polyolefin system plastic film, Only by having only applied the binder and forming an adhesive layer, since the polarity of a binder is low, being [the adhesive layer / it] inferior and carrying out interfacial peeling of this adhesive layer to adhesion with a base material is known. Then, various methods are proposed and enforced in order to raise above-mentioned both adhesion. For example, a support surface is oxidized physically and chemically or various surface treatments, such as corona treatment by corona discharge, flame treatment or radiation treatment, are performed widely. The binder which uses a various acrylic ester polymer and vinyl ether system polymer etc. as the main ingredients is known as a binder in which the base material which performed the above-mentioned surface treatment, and good adhesion are shown. however, the above -- since the publicly known binder has high polar functional groups, when exfoliating from the adherend, problems, like an adhesive layer remains in adherend or it will be in the state where the whole sheet occasionally cannot exfoliate produce it.

[0003] The binder which, on the other hand, makes a subject the polymer which has an isobutylene unit in the main ingredients, Since polarity is very low on the molecular structure, in spite of holding the useful performances, like there is little aging of the adhesive strength after adhesion film attachment, Unless it performed refining of introducing a functional group and a polar group into a binder, even if it performed the surface treatment to the above-mentioned polyolefin system plastic film, sufficient adhesion power with a base material was not able to be obtained. Then, the primer constituent which blends chlorinated polypropylene and a kind of polyisobutylene or the isobutylene isoprene rubber, or two sorts (refer to JP,56-59885,A), Applying to the polyolefin system plastic film surface the primer constituent (refer to JP,2-301669,A) which blends a chlorination ethylene-vinylacetate copolymer is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the pressure sensitive adhesive sheet using the above-mentioned primer constituent, For the use to which an attachment period is a short period or only slight processing is carried out, although it is satisfactory, After sticking a pressure sensitive adhesive sheet like the time of an attachment period exceeding one month, tight bending, deep spinning, or a coated steel sheet, In the thing which requires a high pressure since it is kept as a roll, or the use used outdoors like building materials. The adhesion between the low polar adhesive layer which consists of a binder which makes a subject the polymer which has an isobutylene unit in the main ingredients, and a base material was insufficient, the transfer attaching to the adherend surface of an adhesive layer often occurred, and it had become a problem.

[0005] The purpose of this invention is to provide the primer which shows the adhesive property which solved the above-mentioned conventional problem and was excellent in both polyolefin system plastic film support and a low polar adhesive layer. Other purposes of this invention are excellent in the adhesion between a low polar adhesive layer and a base material, and are providing the pressure sensitive adhesive sheet for which this low polar adhesive layer does not execute transfer attaching on the adherend surface also in the use over a long period of time, and the use in the bottom of high pressure force, or the outdoors.

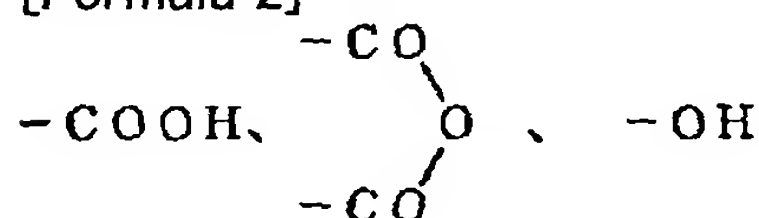
[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, when research is repeated variously, an adhesive property a primer which consists of specific polymer excelled [adhesive property] in both polyolefin system plastic film support and a low polar adhesive layer is shown, Via a primer which becomes polyolefin system plastic film support from specific polymer, a pressure sensitive adhesive sheet which forms a low polar adhesive layer found out excelling in adhesion between a low polar adhesive layer and a base material, and completed this invention.

[0007] Namely, 5 to 100 % of the weight of the reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer in which an under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention has the (a) functional group, (b) Blend the (c) cross linking agent 0.1 - ten weight sections to compound 100 weight section which consists of 0 to 95 % of the weight of polymers which have an isobutylene unit in the main ingredients.

[0008] A functional group as a desirable mode of the above-mentioned under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets, [0009]

[Formula 2]



[0010] It comes out. A cross linking agent is a polyfunctional isocyanate.

[0011] It comes to form a low polar adhesive layer on the base material with which the pressure sensitive adhesive sheet of this invention consists of a polyolefin system plastic via the under coat agent layer which consists of the above-mentioned under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets.

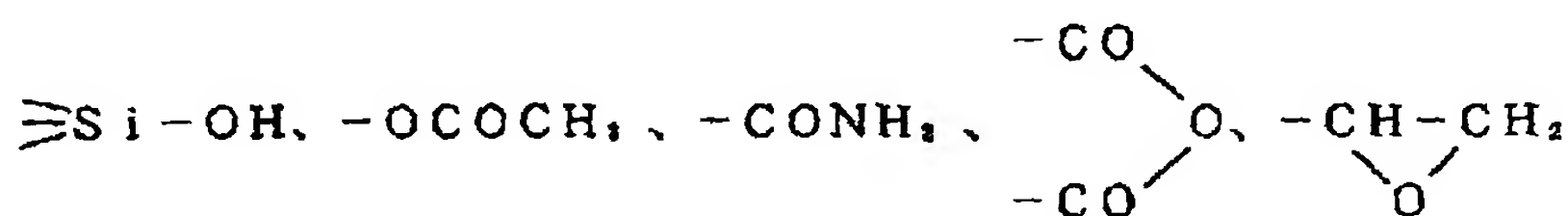
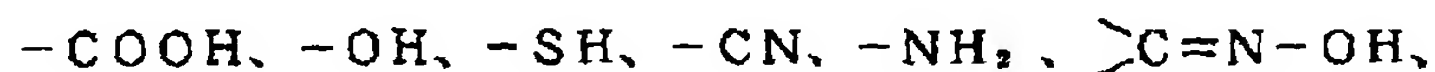
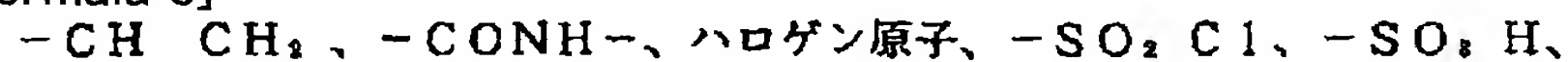
[0012] The reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer in which the under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention has a functional group of the (a) ingredient. It becomes a compound of the polymer which has an isobutylene unit of (it may be hereafter called reactant SEBS) and the (b) ingredient in the main ingredients from the mixture which added the cross linking agent of the (c) ingredient.

[0013] Reactant SEBS which has a functional group of the above-mentioned (a) ingredient reacts to the cross linking agent of the (c) ingredient, raises the cohesive force of an under coat agent itself, and makes high adhesiveness with the base material and binder which carried out the surface treatment secure. Therefore, as the functional group concerned, if it can react to a cross linking agent, there will be no restriction in particular.

[0014] As a functional group reacted to a cross linking agent of the above-mentioned (c) ingredient, a functional group expressed with a following formula is preferred.

[0015]

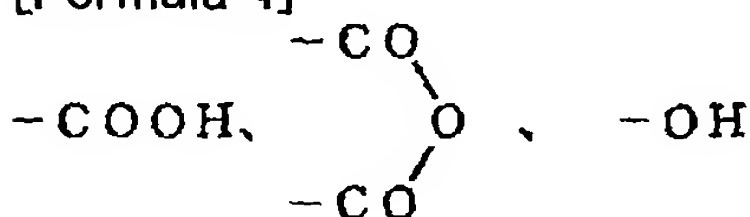
[Formula 3]



[0016] The functional group expressed with the following formula reacted to the cross linking agent which consists of a polyfunctional isocyanate especially is preferred.

[0017]

[Formula 4]



[0018] Reactant SEBS which has a functional group of the above-mentioned (a) ingredient, For example, styrene ethylene / butylene styrene block copolymer (it may be hereafter called SEBS), (c) Introduce chemically the functional group which makes the monomer or oligomer which has a functional group reacted to the cross linking agent of an ingredient, and a peroxide react in the process kneaded with a melting 2 axis extruder, and reacts to a cross linking agent into SEBS. The monomer or about 0.1 to 20 % of the weight of oligomer which has a functional group to SEBS is suitable for the introduction amount of this functional

group. When the introduction amount of this functional group exceeds 20 % of the weight, the polarity of an under coat agent becomes high, adhesion with a binder falls, and if it is less than 0.1 % of the weight, there is a tendency to cause the fall of adhesion with a base material.

[0019]A polymer which has an isobutylene unit of the above-mentioned (b) ingredient in the main ingredients is an ingredient blended if needed in order to raise the adhesive property of an under coat agent layer and an adhesives layer. As a polymer which has this isobutylene unit in the main ingredients, For example, an isobutylene polymer (polyisobutylene), a random copolymer of isobutylene and normal butylene, A denaturation thing etc. which denaturalized copolymers (regular isobutylene isoprene rubber, chlorinated butyl rubber, brominated butyl rubber, partial bridge construction isobutylene isoprene rubber) of isobutylene and isoprene, these vulcanizate, or these by functional groups, such as a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, and an epoxy group, are used suitably.

[0020]As a polymer which has the above-mentioned isobutylene unit in the main ingredients, weatherability of that in which weight average molecular weight (Mw) has 500,000 or more improves, and it is preferred. As for a rate of an isobutylene unit in a polymer, it is mainly preferred from a point of weatherability and the stability of adhesive strength that it is 50 % of the weight or more.

[0021]As a cross linking agent of the above-mentioned (c) ingredient, it is a sulfur compound. [For example, 4, 4'-dithio dimorpholine, N, N'-dithioscrew (hexahydro 2H-*****- 2), powder sulfur, a sulfur chloride, sulfur dichloride, etc.] Peroxide[For example, hydroperoxide, dicumyl peroxide, benzoyl peroxide, 2,5-dimethylhexane 2,5-dihydroperoxide, etc.] A metallic oxide (for example, a zinc oxide, magnesium oxide, copper sulfide, etc.), Quinonedioxime, methylol resin (for example, dimethylolphenolformaldehyde, polymethylol phenol resin, etc.), polyfunctional amine (for example, ethanolamine, ethylenediamine, hexamethylenediamine, etc.), an azo compound [For example, diazoaminobenzene, screw azide formate, screwazoester, a bis(dioxo doria ZORIN)derivative, etc.] Polyfunctional isocyanates (for example, 2,4-tolylene diisocyanate, trimethylolpropane tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, a polymethylene polyphenyl isocyanate, etc.), an organic metallic compound [For example, tetra-n-butyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetrakis (2-ethylhexane JIORATO) titanium, etc.] **** is mentioned. Use of an aromatic isocyanate of three organic functions is preferred from a point of reactivity and high order former bridge construction also in especially inside.

[0022]In an under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention, reactant SEBS which has a functional group of the (a) ingredient 5 to 100 % of the weight, A rate that a polymer which has an isobutylene unit of the (b) ingredient in the main ingredients will be 10 to 90 % of the weight preferably, and will be a total of 100 % of the weight especially five to 95% of the weight preferably zero to 95% of the weight is preferably suitable ten to 90% of the weight especially preferably five to 95% of the weight. If reactant SEBS of the above-mentioned (a) ingredient is less than 5 % of the weight, there is a tendency for an adhesive property with a base material which consists of an under coat agent layer and a polyolefin system plastic to fall.

[0023]moreover -- in an under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention, a cross linking agent of the (c) ingredient receives compound 100 weight section of reactant SEBS of the above-mentioned (a) ingredient, and a polymer of the (b) ingredient -- 0.1 - 10 weight section -- about 1-3 weight sections are blended especially preferably 0.5 to 5 weight section. When loadings of this cross linking agent cause a fall of adhesion with a base material which becomes being less than 0.1 weight section from an under coat agent and a polyolefin system plastic and exceed ten weight sections on the other hand, the polarity of an under coat agent becomes high and there is a tendency to cause a fall of adhesion with a binder.

[0024]A combination drug generally used to an under coat agent, for example, light stabilizer, a tackifier, a softener, a rust-proofer, colorant, etc. may be combined with the above-mentioned under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets.

[0025]An under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention Reactant SEBS of the (a) ingredient of the specified quantity, (b) It dissolves, for example in organic solvents, such as toluene, a polymer of an ingredient and a cross linking agent of the (c) ingredient, and a combination drug blended if needed are fully stirred, and a nonvolatile substance (solid content) is preferably prepared and used for 3 to 10% of the weight of a solution one to 20% of the weight.

[0026]A pressure sensitive adhesive sheet of this invention forms a low polar adhesive layer via an under coat agent layer which consists of the above-mentioned under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets on a base material.

[0027]If a base material used with a pressure sensitive adhesive sheet of this invention consists of a polyolefin system plastic and a known thing is used, it is enough. As a polyolefin system plastic, for example Ethylene, a polyethylene film of a homopolymer of propylene, A film etc. which consist of copolymers which use polyolefine or olefins other than a polypropylene film, such as an ethylene-vinylacetate copolymer, as th main ingredients, or these mixtures are mentioned. In this polyolefin system plastic film, light stabilizer (an ultraviolet ray absorbent, a quencher, etc.), a light shield agent, antioxidants (titanium oxide, a zinc oxide,

etc.), etc. may be added. That in which this base material usually has 20–200 micrometers of thicknesses of 30–100 micrometers preferably is used.

[0028]In order to acquire the above-mentioned under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets, and firmer adhesion, it is preferred to carry out the surface treatment of one side of this polyolefin system plastic film by the general method, and to raise wettability.

[0029]What makes a subject a polymer etc. which have an isobutylene unit in the main ingredients, for example as a low polar binder used by this invention is mentioned. The polymer same as a polymer which has the above-mentioned isobutylene unit in the main ingredients as a polymer of the (b) ingredient used for the aforementioned under coat agent is illustrated.

[0030]To the above-mentioned low polar binder, combination drugs generally blended, such as a tackifier, a softener, a rust-proofer, and colorant, may be added.

[0031]The above-mentioned low polar binder dissolves, for example in organic solvents, such as toluene, fully stirs a low polar polymer of the specified quantity, for example, a polymer which has an isobutylene unit in the main ingredients, and a combination drug blended if needed, and a nonvolatile substance (solid content) is prepared and used for a solution of 5 to 20-% of the weight concentration.

[0032]A pressure sensitive adhesive sheet of this invention is manufactured by a method shown below, for example. First, on the above-mentioned polyolefin system plastic film, after applying a solution of said under coat agent by methods, such as a roll coater, knife coater, spray painting, and a photogravure printer, it is heated if needed, so that thickness after desiccation may be set to 0.05–2 micrometers, and dry removal of the solvent is carried out. Subsequently, it is obtained by heating it if needed, after applying a solution of the above-mentioned low polar binder by the same method as the above-mentioned under coat agent, and carrying out dry removal of the solvent on the under coat agent layer, so that thickness after desiccation may be set to 1–10 micrometers.

[0033]

[Example]Hereafter, in order to explain this invention in detail, an example is given, but this invention is not limited at all by these examples. That all it is with a part show a weight section.

[0034]70 copies of the reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer which gave the example 1 maleic anhydride (trade name tough tech M1943 Asahi Chemical Co., Ltd. make), 30 copies of polyisobutylenes (trade name Vistanex MML-120 product made by toe NEKKUSU), The under coat agent which consists of a 1-% of the weight toluene solution of the constituent which consists of one copy of 3 organic-functions aromatic isocyanate (trade name coronate L Japanese polyurethane company make), After applying to the corona treatment side of a polyethylene film with a thickness of 60 micrometers which carried out corona treatment of one side so that the thickness after desiccation may be set to 0.1 micrometer, it dried to it at the room temperature, and the under coat agent layer was formed in it. Subsequently, after applying the 5-% of the weight toluene solution of polyisobutylene (trade name Vistanex MML-120 product made by toe NEKKUSU) as a binder on the under coat agent layer so that the thickness after desiccation may be set to 5 micrometers, it dried at the room temperature and the adhesion film was obtained.

[0035]50 copies of the reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer which gave the example 2 maleic anhydride (trade name Clayton FG1901X shell chemicals company make), 50 copies of polyisobutylenes (trade name Vistanex MML-120 product made by toe NEKKUSU), Except [all] having used the under coat agent which consists of a 1-% of the weight toluene solution of the constituent which consists of one copy of 3 organic-functions aromatic isocyanate (trade name coronate L Japanese polyurethane company make), the adhesion film was obtained like Example 1.

[0036]100 copies of the reactant styrene ethylene / butylene styrene block copolymer which gave the example 3 maleic anhydride (trade name tough tech M1943 Asahi Chemical Co., Ltd. make), Except [all] having used the under coat agent which consists of a 1-% of the weight toluene solution of the constituent which consists of one copy of 3 organic-functions aromatic isocyanate (trade name coronate L Japanese polyurethane company make), the adhesion film was obtained like Example 1.

[0037]In the method of comparative example 1 Example 1, without using an under coat agent, the adhesive layer was formed and the adhesion film was obtained so that the thickness after drying the binder used for the corona treatment side of a polyethylene film with a thickness of 60 micrometers which carried out corona treatment of one side in Example 1 might be set to 5 micrometers.

[0038]In the method of comparative example 2 Example 1, 50 copies of chlorination ethylene-vinylacetate copolymers (made by trade name super chlorofluocarbon A Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.), Except [all] having used the under coat agent which consists of a 1-% of the weight toluene solution of the constituent which consists of 50 copies of polyisobutylenes (trade name Vistanex MML-120 product made by toe NEKKUSU), the adhesion film was obtained like Example 1.

[0039]In the method of comparative example 3 Example 1, 50 copies of chlorinated polypropylene (made in [shrine] transformation [Trade name HADOREN13LP the East]), Except [all] having used the under coat agent which consists of a 1-% of the weight toluene solution of the constituent which consists of 50 copies

of polyisobutylenes (trade name Vistanex MML-120 product made by toe NEKKUSU), the adhesion film was obtained like Example 1.

[0040]In the method of comparative example 4 Example 1, the adhesion film was obtained like Example 1 except [all] having used the under coat agent which does not blend 3 organic-functions aromatic isocyanate.

[0041]As a result of doing the associative strength examination between the following adhesive layer and a base material, and the stain resistance examination of an adhesion film surface using the adhesion film obtained by the example of experiment above-mentioned examples 1-3, and the comparative examples 1-4, it was as being shown in Table 1.

[0042]The associative strength examination between an adhesive layer and a base material the adhesive face comrade of an adhesion film, After carrying out laminating machine sticking by pressure on condition of for 1.0-m/in pressure 90 N/cm and speed and processing under the conditions of the temperature of 60 **, and pressure 5MPa for one day, at a room temperature, neglect it for 1 hour and after that in the thermostatic chamber of the temperature of 23 **, and 65% of humidity RH. A 180-degree friction test was done the speed for 300-mm/, the resistance of interfacial peeling was measured, and it was considered as associative strength.

[0043]A stain resistance examination pastes an adhesion film together to a stainless plate (SUS304BA) on the same conditions as the above-mentioned adhesive layer and the associative strength examination between base materials, After allowing to stand at a room temperature after neglect for five days under the conditions of the temperature of 70 **, and pressure 5MPa for 1 hour, the adhesion film was exfoliated and it was observed whether the binder would have separated from the base material at the time of exfoliation. Peeling of a binder judged as x what peeling of O and a binder is accepted to in what is not accepted at all.

[0044]

[Table 1]

	結合力 (N / 25mm)	汚染性
実施例 1	16	◎
実施例 2	15.5	◎
実施例 3	14	◎
比較例 1	1.4	×
比較例 2	4.6	×
比較例 3	2.5	×
比較例 4	8.5	×

[0045]

[Effect of the Invention]The adhesive layer of the adhesion film of an example and the associative strength between base materials are excellent in the stain resistance to which the film of a comparative example about 1.5 to 11 times the value of adhesion is shown, and peeling of a binder is not accepted at all in a stain resistance examination so that clearly from the above-mentioned table 1. Thus, the under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets of this invention has the adhesive property excellent in each with a polyethylene film and low-polar polyisobutylene. The adhesive property of the pressure sensitive adhesive sheet in which the low polar adhesive layer was formed on the base material which consists of a polyolefin system plastic of a base material and a low polar adhesive layer improves substantially via this under coat agent for pressure sensitive adhesive sheets. Therefore, since a pressure sensitive adhesive sheet is excellent in the adhesion between this low polar adhesive layer and a base material even if it is used on the state or the outdoors which requires a high pressure when an attachment period continues for the long

period of time exceeding one month and, an adhesive layer does not execute transfer attaching for it to the adherend surface like the conventional pressure sensitive adhesive sheet.

[Translation done.]